III. *Bemerkungen zu Löwig's Volumtheorie; von Hermann Kopp.*

Auf die Untersuchungen, welche ich in den letzten acht Jahren über die Abhängigkeit einiger physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen von ihrer atomistischen Constitution publicirt habe, sind mehrfache Discussionen erfolgt, in welchen von mehreren Seiten die Resultate, die ich erhalten hatte, als unzulässige angefochten, und andere als die richtigeren vorgeschlagen wurden. Eine grössere historische Arbeit, die fast während dieser ganzen Zeit bis vor Kurzem mich in Anspruch nahm, verhinderte mich, diesen Gegenstand anders als nur bruchstückweise und abgerissen zu untersuchen. Das Interesse, welches die erlangten Resultate mir zu haben schienen, veranlasste mich, dieselben zu veröffentlichen. Ich hatte Unrecht, Arbeiten über einen Gegenstand zu publiciren, hinsichtlich dessen es von der grössten Wichtigkeit ist, sich in den Hauptsachen auf eigene Beobachtungen und eigene experimentale Erkenntniß zu stützen; aber ich glaube, daß die Meisten in gleicher Lage dasselbe gethan hätten. Meine Arbeiten haben vielleicht dazu beigetragen, daß man jetzt an Gesetzmäßigkeiten glaubt und sie zu erkennen sucht, von denen man früher Nichts wußte, und es mag dieß die Veröffentlichung jener Arbeiten entschuldigen; im Uebrigen bleibt ihnen vollkommen zur Last liegen, daß sie eine Reihe von Abhandlungen einleiteten, in denen Mehrere nach ihrer Weise fremde Beobachtungen discutirten, und daraus widersprechende Naturgesetze zu construiren suchten. Die Literatur über diesen Gegenstand hat eine ziemliche — und in Vergleich zu dem, was an sicheren Ergebnissen für unser Wissen gewonnen worden ist, unverhältnißmäßig große — Ausdehnung erlangt; ungern vergrößere ich die Zahl der Publicationen über diesen Gegenstand, in der Weise wie er bisher behandelt wurde, noch durch folgende Zeilen. Oesters

Arbeiten in derselben Sache zu kritisiren, ist nicht angenehm; doch ist es wohl von Nutzen, den Einfluß als unrichtig erkannter Ansichten zu beschränken. Wer diesen Untersuchungen gefolgt ist, weiß wohl, welche offenbar unzulässigen Ansichten leichtsinnig und doch zuversichtlich aufgestellt worden sind; die Widerlegung derselben scheint mir — so langweilig auch Vielen es vorkommen mag, daß von Einer Seite eine Kritik auf die andere folgt — nicht unnöthig gewesen zu seyn; daß solche Ansichten jetzt zum Theil fast vergessen sind und wohl auch nicht mehr aufgestellt werden, ist doch ein Vorthail für die Bearbeitung der Sache, und dazu haben jene Kritiken vielleicht etwas beigetragen. Es zeigt sich auch, daß es nicht unnöthig ist, über die Methode, wie man hier aus Beobachtungen theoretische Resultate ableiten darf, zu discutiren, nur in Beziehung auf die Methode will ich hier einiges zur Würdigung von Löwig's Untersuchungen über die specifischen Volume der Flüssigkeiten mittheilen.

Ich glaube bei meinen Arbeiten — und die Anerkennung kompetenter Richter ist mir in dieser Beziehung sehr beruhigend — immer vorsichtig gewesen zu seyn; ich suchte immer anzugeben, was für und was gegen einen allgemeineren theoretischen Satz spricht, dessen Aufstellung mir Nutzen und Wichtigkeit zu haben schien. Ich habe das Wahrscheinlichere von dem Unwahrscheinlicheren zu unterscheiden gesucht; ich habe namentlich solche Betrachtungsweisen als ein richtiges Resultat wahrscheinlich *nicht* ergebend betrachtet, nach welchen consequent arbeitend man zu sich widersprechenden Ergebnissen gelangt.

Ich habe kein Resultat so verlausulirt und fast entschuldigend veröffentlicht, als das, nach welchem man aus der bekannten Zusammensetzung einer flüssigen organischen Verbindung und aus dem bekannten Siedpunkt derselben auf ihr specifisches Gewicht bei irgend einer Temperatur annähernd schließen kann. In Liebig's und Wöhler's Annalen, Bd. 50, S. 71 ff., zeigte ich, daß das specifische Volum einer aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Was-

serstoff und c Atomen Sauerstoff bestehenden flüssigen Verbindung (wenn die Atomgewichte $C=75$, $H=12,5$, $O=100$ zu Grunde gelegt werden) für einen Abstand D^0 vom Siedpunkt nahe ausgedrückt ist durch

$$(8a + 6b + 6c) \times (9,75 - 0,01 D).$$

Ich habe S. 85 f., 111 ff. und a. a. O. der angeführten Abhandlung erinnert, daß diese Formel nur als ein einfacher empirischer Ausdruck vieler Beobachtungen angesehen werden darf, daß sie aber sowohl der *Form* als *den darin enthaltenen Zahlenbestimmungen* nach nicht richtig seyn kann. Ich erinnerte namentlich, daß die Form der Formel nicht richtig seyn kann, weil sie voraussetze, daß die specifischen Volume der in flüssigen Verbindungen enthaltenen Elemente bei correspondirenden Temperaturen stets in demselben Verhältniß unter sich stehen, und daß als correspondirende Temperaturen (solche von gleicher Dampfelasticität) gleich weit vom Siedpunkte abstehende betrachtet werden können; was beides die Erfahrung nicht bestätigt. Ich erinnerte weiter, daß die Form der Formel unrichtig sey, weil nach ihr die Contraction, welche eine Flüssigkeit durch Erkaltung vom Siedpunkt an um x^0 erleidet, immer dieser GröÙe x proportional seyn müsse, und weil weiter nach ihr alle Flüssigkeiten, wenn man von ihnen bei ihren Siedpunkten gleiche Volume nehme, bei gleich weiten Abständen von den Siedpunkten gleiche Volume einnehmen müssen; was beides die Erfahrung widerlegt u. s. w. Ich habe mich deshalb gewundert, in Millon et Reiset's *Annuaire de chimie* (1846) eine Arbeit von Pierre zu finden, worin dieser dieselben Gründe (und zwar unvollständig) — nicht als Referent oder als Uebersetzer, sondern als Kritiker — ausspricht, gerade als ob ich jene Formel als eine exacte hingestellt, und als ob ich gar nichts davon gesagt hätte, daß aus jenen Gründen jene Formel keineswegs als eine exacte betrachtet werden dürfe.

Jene Formel hat einen Gegner an Löwig gefunden, welcher in mehreren Abhandlungen, die in diesen Annalen enthalten sind, abweichende Ansichten als die richtigeren

geltend zu machen gesucht hat. Ich werde hier die neueste Abhandlung Löwig's (diese Ann., Bd. 68, S. 51 ff.) vorzugsweise berücksichtigen.

Löwig faßt die von mir vorgeschlagene Formel in einer ganz anderen Weise auf, als in der sie aufgestellt wurde. Er berücksichtigt gar nicht, was ich von den höchstens annähernd wahren Voraussetzungen gesagt habe, auf welchen die Aufstellung der Formel beruht. Diese Voraussetzungen betreffen die Ausdehnung der (in flüssigen Verbindungen enthaltenen) Elemente durch die Wärme, und die Annahme, daß gleich weit vom Siedpunkt abstehende Temperaturen wirklich correspondirende seyen. Ich weiß nicht, wie man bei einer Kritik jener Formel diese Kapitalpunkte ganz unberücksichtigt lassen kann. — Uebrigens könnte ein Leser leicht irre geleitet werden, wenn Löwig (S. 51 f. der angeführten Abhandlung) mich sagen läßt: »es sey aller Grund vorhanden, daß die (numerischen) Werthe in meiner Formel richtig seyen, und daß die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten, wenn sich solche ergeben, auf Beobachtungsfehlern beruhen.« Er verweist dabei auf Liebig's und Wöhler's Annalen, Bd. 55, S. 199, wo ich aber etwas ganz anderes sage, nämlich: »Es ist aller Grund da, zu glauben, daß diese Differenzen, wo sie nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen, aus den eben erwähnten, nur annähernd wahren, Voraussetzungen hervorgehen, und daß sie mit der Berichtigung dieser Voraussetzungen verschwinden.« Daß aber die numerischen Werthe in obiger Formel, wenn sie nach Berichtigung dieser Voraussetzungen ermittelt werden können, wohl etwas anders ausfallen werden, als die bis jetzt nach den höchstens annähernd richtigen Voraussetzungen gefundenen, ist klar.

Löwig erkennt (S. 52 seiner Abhandlung) an, daß mittelst meiner Formel die specifischen Gewichte vieler flüssigen Verbindungen sich übereinstimmend mit der Beobachtung berechnen. Aber dennoch verspricht er den mathematischen Beweis zu liefern, 1) daß die in meiner For-

mel enthaltenen Gröſſen falsch ſeyen, und 2) daſs das ſpecificiſche Volum eines Elements nicht in allen Verbindungen gleich groſs ſeyn könne.

Was die mathematiſche Beweisführung betrifft, ſo wollen wir davon in dieſer Sache im Allgemeinen abſehen, da wir uns wohl noch lange mit Inductionsbeweiſen begnügen müſſen. Hinſichtlich deſſen, daſs die in meiner Formel enthaltenen numeriſchen Werthe falsch ſeyen, habe ich nur zu bemerken, daſs ich ſie nie für abſolut wahre ausgegeben habe; aber ich glaube noch, daſs ſie auf ſicherere Weiſe gefunden ſind, als die von Löwig proponirten Zahlen.

Hinſichtlich deſſen, ob das ſpec. Volum eines Elements in allen ſeinen Verbindungen (bei correſpondirenden Temperaturen) gleich groſs zu ſetzen ſey oder nicht, und wie das ſpec. Volum eines in flüſſigen Verbindungen enthaltenen Elements überhaupt zu beſtimmen ſey, ſind wir ſehr abweichender Meinung.

Auf die ſpec. Volume der Elemente in flüſſigen Verbindungen läſt ſich in verſchiedener Weiſe ſchließen, auf directeren und auf indirecteren Wegen, mit ſichereren und mit unſichereren Reſultaten. Gewöhnlich iſt der directeſte Weg der ſicherſte, und ich kenne keinen directeren, mit willkührlichen Vorausſetzungen weniger behafteten, als den, welchen ich eingechoſlagen habe. Ich habe die ſpec. Volume von Kohlenſtoſf, Waſſerſtoſf und Sauerſtoſf zunächſt aus den ſpec. Volumen des Waſſers, des Aethers und des Alkohols bei ihrer Siedhitze ermittelt; dieſe Werthe ſind durch directe Beobachtungen gegeben (ich benutzte die damals als die genaueſten anerkannten; man hat jetzt neuere Beobachtungen, aber ich darf mich hier nur an das Frühere halten, denn dieſe Diſcuſſion betrifft nur die *Methode*). Die Reſultate, die ich erhielt, ſchienen mir einigermaßen beſtätigt dadurch, daſs man mittelſt derſelben die ſpec. Gewichte vieler Verbindungen in groſſer Uebereinkünſtimmung mit den Beobachtungen berechnen kann.

Was Löwig's Beſtimnungsweiſe angeht, ſo iſt hier zuerſt zu beachten, daſs er Verbindungen zur Ermittlung

des spec. Volums der Elemente bei dem Siedpunkt benutzt, über deren spec. Volum bei dem Siedpunkt er Nichts weiß (einige der von ihm benutzten Substanzen sind jetzt hinsichtlich ihrer Ausdehnung untersucht, was aber hier nicht in Betracht kommt). Löwig berechnet die Zunahme des spec. Volums der Substanzen bis zu dem Siedpunkt nach der Ausdehnung des Weingeists oder nach der des Aethers; je nach welcher, ist etwas sehr willkürlich. Für das Aceton wird z. B. nach dem Aether gerechnet; man dürfte vielleicht auch, weil das Aceton von mehreren Chemikern als den Alkoholen analog betrachtet wird, die Rechnung nach den letzteren führen wollen, was ein etwas anderes Resultat ergäbe.

Sodann hält Löwig die spec. Volume (d. h. doch die von ihm gebrauchten, für die Siedpunkttemperatur nach der oben angegebenen Weise berechneten) für sehr genau bestimmt, und glaubt (S. 53), ich werde gewiß mit ihm in der Ansicht übereinstimmen, daß das spec. Volum einer Verbindung sich mit der gleichen Genauigkeit angeben lasse, wie das Atomgewicht, wenn das spec. Gewicht und das Atomgewicht der (flüssigen organischen) Verbindung bekannt seyen. Hinsichtlich der von ihm gemachten Angaben über das spec. Volum mehrerer Verbindungen bei dem Siedpunkt derselben kann ich dieser seiner Ansicht nicht beistimmen; denn die Genauigkeit eines Quotienten hängt doch ab von der Genauigkeit der *beiden* Zahlen, durch deren Division er entstanden ist, und da es sich hier um specifische Gewichte bei correspondirenden Temperaturen handelt, da die correspondirenden Temperaturen noch von den Siedpunkten abgeleitet werden müssen, da den beobachteten Siedpunkten nach Löwig (S. 53) aus vielen Gründen zu misstrauen ist, und da endlich bei ihm auf die Aenderung des spec. Gewichts irgend einer Substanz nur höchst unvollkommen durch beliebige Vergleichung mit dem Aether oder dem Weingeist geschlossen wird — so wird wohl, mathematisch genommen, aus einer sehr richtigen Dichtigkeitsbestimmung bei mittlerer Temperatur und einem sehr genau

bekannten Atomgewicht ein bei weitem weniger genaues spec. Volum für den Siedpunkt herausgerechnet werden können. Was Löwig (S. 53) über die Genauigkeit der spec. Volume sagt, scheint mir sich auf die von ihm in dieser Abhandlung ausschliesslich zur Rechnung gebrauchten, sämmtlich für den Siedpunkt geltenden, spec. Volume beziehen zu sollen; in einer mathematisch seyn sollenden Beweisführung sieht es aber sonderbar aus, wenn eine von einer als ungenau anerkannten Gröfse abhängige Gröfse als eine genaue hingestellt wird. Der Siedpunkt wird als eine ungenau bekannte Gröfse betrachtet, das spec. Volum bei dem Siedpunkt (so weit ich Löwig's Mittheilung verstehen kann) als eine genau bekannte.

Mit den angegebenenmaßen für die Siedpunkte ermittelten spec. Volumen mehrerer Verbindungen sucht nun Löwig zu beweisen: 1) dafs dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen ein verschiedenes spec. Volum haben könne, und 2) welche spec. Volume dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in bestimmten Verbindungen beizulegen seyen.

Diese zwei Sachen zusammen zu beweisen, hat aber grofse Schwierigkeiten, denn sie widerlegen sich gegenseitig. Wenn man nämlich das unter 1) Behauptete beweist, so beweist man, dafs man das unter 2) zu Beweisende nicht beweisen kann.

Nimmt man nämlich allgemein an, dafs dasselbe Element in verschiedene Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen verschiedene spec. Volume haben kann, so mufs man sogleich davon abstecken, diese Volume bestimmen zu wollen, sobald man, wie Löwig, zur Bestimmung Beobachtungen an zwei Verbindungen combinirt ¹⁾). Denn für die-

1) Löwig hätte dies eigentlich nicht nöthig gehabt. Er hätte nur ganz von vorn herein anzunehmen brauchen, der Sauerstoff im Aether oder im Aceton erfülle gar keinen Raum, und das spec. Gewicht des Wasserstoffs sey hier gleich dem des Kohlenstoffs. Es wäre diese Art, unbegründete Annahmen zu machen, zwar noch etwas auffallender als die in seiner Darstellungsweise gewählte, aber nicht ärger.

diese zwei Verbindungen muß man doch voraussetzen, dieselben Elemente seyen in ihnen mit denselben spec. Volumen enthalten. Diese Voraussetzung ist aber offenbar eine ganz willkürliche, wenn im Allgemeinen das spec. Volum variabel ist; wenn jene Voraussetzung richtig wäre, so könnte dieß nur auf einem Zufall beruhen; und auf diesen darf man sich hier doch nicht verlassen.

Eine solche ganz willkürliche Voraussetzung ist aber die Basis von Löwig's Theorie; sie ist so willkürlich, daß wir auf die anderen willkürlichen Annahmen — z. B. ganz von vorn herein, und ohne allen Grund und Entschuldigung anzunehmen, im Aether und Aceton sey das spec. Gewicht des Kohlenstoffs gleich dem des Wasserstoffs — eigentlich gar nicht einzugehen brauchen ¹⁾.

Löwig setzt voraus; im Aethyloxyd und im Aceton seyen dieselben Elemente mit demselben spec. Volum enthalten. Als Grund für diese Voraussetzung finde ich nur (S. 60) angegeben, daß Löwig diese beiden Stoffe *zuerst* wählte, »weil alle Verhältnisse derselben, namentlich ihre Bildungsweise, dafür sprechen, daß sie einfache Oxyde sind mit 1 Atom Sauerstoff.«

Hätte Löwig diese beiden Verbindungen nicht *zuerst* mit einander verglichen (und, beiläufig bemerkt, gern zwei Verbindungen als Ausgangspunkte zusammengestellt, aus denen als Folgerung hervorgehen soll, Sauerstoff könne sich mit Kohlenwasserstoff verbinden, ohne Volumsvergrößerung

1) Oben sagte ich, hier vorzüglich die *vierte* Abhandlung Löwig's (diese Annalen, Bd. 68, S. 51 ff.) berücksichtigen zu wollen, weil diese gewissermaßen ein Resumé seiner Theorie über die spec. Volume ist. Es versteht sich aber von selbst, daß ich in den früheren drei Abhandlungen desselben nach Allem gesucht habe, was etwa die oben erwähnten willkürlichen Annahmen in etwas rechtfertigen könnte; wer zusehen will, daß man Nichts der Art findet, und wer sich über die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Ansicht ein Urtheil bilden will, wird wohl auch vorzüglich die erste Abhandlung Löwig's (diese Annalen, Bd. 64, S. 209 ff.) nachsehen, wo er S. 213 ff. finden wird, welche Annahmen Löwig für den Leser vom Himmel fallen läßt.

rung zu veranlassen), so wäre er zu ganz anderen Folgerungen gekommen.

Es scheint mir, das Aethyloxyd sey nicht in solchem Grade mit Aceton vergleichbar, als mit Methyloxyd oder mit Amyloxyd. Ich gebe zu bedenken, ob nicht die Voraussetzung mehr gerechtfertigt erschiene (wenn man denn glauben will, ein Element könne in verschiedenen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen verschiedene specifische Volume haben), es möchte zufällig der Kohlenstoff (und eben so der Wasserstoff) in dem Aethyloxyd dasselbe spec. Volum haben, wie im Methyloxyd, — als die: dieses finde statt für Aethyloxyd und Aceton.

Im Aethyloxyd und im Aceton soll, nach Löwig, der Kohlenstoff mit demselben spec. Volum enthalten seyn, eben so der Wasserstoff. Der Sauerstoff soll in beiden Substanzen gar keinen Raum erfüllen ¹⁾. In dem Methyloxyd soll es mit dem Sauerstoff eben so aussehen; auch in dem Amyloxyd. Dagegen soll in dem Methyloxyd und dem Amyloxyd das spec. Volum des Wasserstoffs noch einmal so groß seyn, als in dem Aethyloxyd und dem Aceton, und in dem Amyloxyd soll das spec. Volum des Kohlenstoffs etwa $\frac{2}{3}$ so groß seyn, als im Methyloxyd, Aethyloxyd und Aceton. — Wenn Löwig das für möglich hält, so kann man doch fragen, woher er die Möglichkeit erkannt hat, daß in dem Aethyloxyd und Aceton die spec. Volume derselben Elemente ganz gleich sind. Ich weiß es, weshalb er das vermuthet, aber Löwig sollte es sagen; es geschieht, um einen Beweis zu construiren, daß das spec. Volum des

1) Wenigstens kann ich mir nur in diesem Sinne es vorstellen (es klar zu begreifen, vermag ich nicht), wenn Löwig sagt, das spec. Volum des Aethers (C_4H_8O) sey 29 Raumeinheiten ($\approx 22,87$), und das spec. Volum des darin enthaltenen C_4H_8 sey auch 29 solche Raumeinheiten. Löwig meint, es trete eine Verdichtung ein, wenn sich O mit C_4H_8 verbinde; das ist ein Widerspruch, denn eine solche Verdichtung des Sauerstoffs, daß die Raumerfüllung oder das spec. Volum $= 0$ ist, ist nicht denkbar, und ist das spec. Volum von O in C_4H_8O nicht $= 0$, so kann das spec. Volum von C_4H_8 in C_4H_8O nicht gleich dem von dem ganzen C_4H_8O seyn.

Sauerstoffs im Aethyloxyd u. s. w. $= 0$ ist. In diesen letzten Worten liegt so wenig Sinn (wenn man an die atomistische Theorie in irgend einer Art glaubt), daß sie als Folgerung nothwendig die Unrichtigkeit der Prämissen darthun, wenn sich diese überhaupt so darthun läßt, daß man zeigt, sie führen zu einer absurden Folgerung; aber unbegreiflich ist es, wie man Prämissen geflissentlich aufsuchen kann, die zu einer solchen Folgerung hinführen sollen.

Ich glaube, daß diese Betrachtung genügt, um einsehen zu lassen, welcher Art Löwig's Theorie ist, und mit welchem Recht ich die von Löwig (S. 62) hervorgehobene Ansicht aussprach und noch ausspreche, ich könne in dem von ihm Mitgetheilten keinen Beweis der Richtigkeit oder nur irgend einer Wahrscheinlichkeit finden. Wenn man ohne allen Grund annimmt, die spec. Gewichte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs seyen im Aethyloxyd einander ganz gleich, und eben so groß wie im Aceton, und wenn man dann für das Methyloxyd und das Amyloxyd ganz andere Annahmen macht; wenn man voraussetzt, das spec. Volum des in einer Verbindung enthaltenen Sauerstoffs könne $= 0$ seyn u. s. w. — so macht man eine Theorie, die wirklich nicht einmal einen Schein von Wahrscheinlichkeit hat. Löwig meint (S. 59), „er könne jedem die Versicherung geben, der sich mit diesem Gegenstand befassen wolle, daß er zu keinem Resultat gelange, wenn er auf den von Schröder und mir eingeschlagenen Wegen wandle, wenn man nämlich die Absicht habe, den Grund der stattfindenden Regelmäßigkeiten und Abweichungen zu erforschen.“ Bei einer solchen Versicherung hätte Löwig wohlgethan, einen besseren Weg zu zeigen; Schröder, dessen Ausichten ich nicht theile, wofür ich meine Gründe in diesen Annalen, Bd. 63, S. 311 ff. ausgesprochen habe, hat doch auch in seinen letzten Arbeiten, so weit dieselben die spec. Volume der Flüssigkeiten betreffen, so colossal unwahrscheinliche Voraussetzungen nicht zu Tage gefördert. Was mich betrifft, so hätte Löwig daran denken sollen, daß ich auf dem von mir eingeschlagenen Wege mindestens, auch für

ihn, fand, daß hinsichtlich der spec. Volume der flüssigen organischen Verbindungen Regelmäßigkeiten existiren; daß ich mindestens auch für ihn fand, hinsichtlich dieses Gegenstands sey etwas zu finden. Den Weg, den ich gehe, suche ich möglichst sicher zu machen, aber auf dem von Löwig eingeschlagenen Weg werde ich nicht straucheln. Seine Methode, durch Combination der spec. Volume vieler Verbindungen auf die spec. Volume der Elemente zu schließen habe auch ich versucht, als ich 1843 die Untersuchungen anstellte, deren Resultate im 50. Band von Liebig's und Wöhler's Annalen publicirt sind, und ich glaube mich noch dazu bei Anwendung jener Methode von solchen Voraussetzungen, wie sie Löwig unbedenklich macht, frei gehalten zu haben. Ich habe diese Methode verlassen, weil ich nicht gewohnt bin, die scheinbare Regelmäßigkeit, die sich mir bei der Vergleichung einiger zufälligerweise zuerst unter die Hände gekommener Beobachtungen ergibt, für die fundamentale zu halten; in einem solchen Fall ist es sehr gut, auch andere Verbindungen zu vergleichen, und wenn sich da andere, eben so wahrscheinliche, Regelmäßigkeiten ergeben, so schliesse ich, daß hier wohl eine Regelmäßigkeit existirt, daß aber meine Methode, ihre Ursache zu erkennen, nicht die richtige ist. Es ist das der Grund, weshalb ich arbeitete, bis ich eine directere Methode zur Bestimmung des spec. Volums der in flüssigen Verbindungen enthaltenen Elemente ermittelt hatte, die höchstens approximative, vielleicht irrige, Resultate ergab, die aber von solchen Fehlern frei ist, wie sie der Löwig'schen Methode zur Last fallen, und welche ich deshalb der letzteren noch immer vorziehen muß. Ich bedauere, sagen zu müssen, daß Löwig, der den eben über Methode geäußerten Ansichten sicherlich beistimmt oder beistimmen wird, durch ihre Befolgung sich die Mühe der Construction seiner Theorie, mir die Mühe diese Bemerkung niederzuschreiben, denjenigen, welche vielleicht diesen Untersuchungen folgen, die Mühe Alles zu lesen, und vorliegender Zeitschrift schätzbaren Raum erspart hätte, wobei wir alle gewonnen hät-

ten. Ich glaube, daß L^öwig jenen Ansichten beistimmen wird, weil er selbst schon die Erfahrung gemacht hat, daß die bei der Vergleichung der *zuerst* gewählten Verbindungen sich zeigende anscheinende Regelmäßigkeit nicht immer die fundamentale ist; so z. B. als er 1844 (in der Vorrede zu der zweiten Auflage seiner organischen Chemie) das Aldehyd und das Essigsäurehydrat, das Bittermandelöl und die Benzoëssäure u. a. verglich, die spec. Volume, wie sie für mittlere Temperatur gelten, zusammenstellte, und den Schlufs zog, der Sauerstoff verschwinde, dem Raum nach, wenn er Aldehyd zu Essigsäurehydrat u. s. w. mache, beiden Körpern komme ein gleiches spec. Volum zu. Er nimmt dieses nicht mehr an, weil er nicht mehr das spec. Volum des Aldehyds bei 4° unter seinem Siedpunkt mit dem des Essigsäurehydrats bei 104° unter seinem Siedpunkt vergleicht; aber die Ansicht, die er damals hatte, das spec. Volum des Sauerstoffs könne = 0 seyn, ist haften geblieben, und ihr verdanken wir seine hier besprochene Theorie.

Mein Versuch, das spec. Volum der Elemente in den flüssigen organischen Verbindungen zu bestimmen, ist gewifs ungenau, und ich habe das genugsam ausgesprochen. Aber diesem Versuch lag doch keine einzige solche Annahme zu Grunde, wie L^öwig's Bestimmungen; wenn ich es als eine annähernde Wahrheit betrachtete, daß die spec. Volume Eines Aequivalents Sauerstoff und Eines Aequivalents Wasserstoff einander gleich sind, so wiesen (und zwar von L^öwig anerkannte) Beobachtungen darauf hin, während L^öwig ohne allen Grund voraussetzt, im Aethyloxyd und Aceton sey das spec. Gewicht des Kohlenstoffs gleich dem des Wasserstoffs, obgleich er es für das Methyloxyd und Amyloxyd nicht annimmt. L^öwig wird erstere Voraussetzung nicht mit derjenigen parallelisiren wollen, die ich, in Ermanglung genauerer Kenntnifs (oder wie ich mich ausdrückte, als ein Bekenntnifs unserer Unwissenheit) machte: Das Ausdehnungsvermögen der in flüssigen Verbindungen enthaltenen Elemente als gleich anzunehmen. Aus den bekannten spec. Gewichten zweier Metalle bei 0° und dem

bekannten Ausdehnungsvermögen des einen kann man nur annähernd auf das spec. Gewicht des andern bei einer andern Temperatur schließen, indem man gleiche Ausdehnung für beide voraussetzt; aber diese unrichtige Voraussetzung kann bei weitem nicht so falsche Resultate ergeben, als die offenbar unstatthafte, für zwei Metalle geradezu von vorn herein gleiches spec. Gewicht anzunehmen. — Mein Versuch ergab eine Formel, an welcher ich, bis eine bessere aufgestellt wird, deswegen festhalte, weil diese Formel und die in ihr enthaltenen Werthe mit Zuziehung von möglichst wenig willkürlichen und möglichst unschädlichen Annahmen, und aus den (damals) besten und vollständigsten Beobachtungen gefunden wurde. Jene Formel ergiebt für die meisten Substanzen Resultate, die mit den Beobachtungen sehr genügend übereinstimmen; die Differenzen scheinen mir eher dafür zu sprechen, daß man die annähernd richtigen Annahmen durch richtige ersetzen müsse, als dafür, daß man einen anderen Weg einschlagen soll, das spec. Volum der Elemente in ihren flüssigen Verbindungen zu bestimmen. Dieser andere Weg ist der, zur Bestimmung unsichere Größen zu benutzen, spec. Volume für die Siedpunkttemperatur von Substanzen, auf deren Ausdehnung nur durch unsichere und willkürliche Annahmen geschlossen wird. Löwig kümmert sich nicht um die Fragen: wie sich das specifische Volum der einzelnen Elemente in den Verbindungen mit der Temperatur ändere, welchen Einfluß der Irrthum ausüben könne, daß man vom Siedpunkt gleich weit abstehende Temperaturen für correspondirende (von gleicher Dampfelasticität) halte u. s. w. Und doch glaubt er zu wahren Resultaten zu kommen, und nennt die Art zu forschen unsicher, in welcher jede Annahme hinsichtlich ihrer Zulässigkeit beurtheilt, in welcher Alles, was gegen das erhaltene Resultat spricht, gewissenhaft mitgetheilt, und das Gesamtergebnis nur mit Vorsicht und ausdrücklich als etwas Mangelhaftes aufgestellt wurde. Löwig meint, meine Formel gebe mit der Erfahrung gut übereinstimmende Resultate, weil alle Zahlen in ihr falsch seyen, was im

Gesamtresultat eine Ausgleichung hervorbringe. Wer die Aufstellung meiner Formel mit der Aufstellung von Löwig's Theorie vergleichen will, stimmt mir vielleicht bei, wenn ich die letztere mit dem Versuch vergleiche, aus einer Menge von Mineralanalysen das Atomgewicht der Kieselerde abzuleiten, wo man auch sehr verschiedene Größen bekommen kann, nach welchen sich einzelne Analysen sehr genau mit den Ergebnissen der Erfahrung übereinstimmend berechnen lassen; was aber nicht beweist, daß diese Methode besser ist als die, auf möglichst einfachem Weg das Atomgewicht dieser Substanz zu bestimmen, und mit dem Einen so gefundenen Resultat die Rechnungen zu führen und mit den Ergebnissen der Analysen zu vergleichen. Ganz dasselbe läßt sich über Löwig's Methode sagen, die Richtigkeit der von mir bestimmten Werthe für das spec. Volum der Elemente in Verbindungen zu prüfen.

Daß Löwig's Theorie, abgesehen von den Kapitalmängeln, die ich ihr oben nachgewiesen habe, eine solche ist, mit welcher in Uebereinstimmung sich eine Menge ganz verschiedener Resultate berechnen lassen, ist so klar, daß es mich wundert, wie Löwig sich auf eine einfache Erinnerung hin nicht selbst durch einen Versuch überzeugt hat; er wünscht (S. 63), ich möchte zeigen, wie das der Fall sey. So unnöthig dieß ist (und unangenehm, denn ich habe solche Rechnungen schon mehrmals in der Art publiciren müssen) will ich doch diesem Wunsch entsprechen.

Löwig wird mir zugestehen, daß man zufällig *zuerst* etwas anderes als Aethyloxyd und Aceton als solche Substanzen zusammenstellen kann, in welchen der Kohlenstoff (und auch der Wasserstoff und Sauerstoff) vielleicht zufällig dasselbe spec. Volum hat; daß z. B. zufällig Aethyloxyd und Methyloxyd *zuerst* als solche Verbindungen verglichen werden können; für welche Zusammenstellung sich mindestens eben so gute Gründe anführen ließen, als für die von ihm beliebte des Aethyloxyds mit dem Aceton. Stellt man nun Aethyloxyd und Methyloxyd zusammen, und rechnet immer mit den von Löwig benutzten Zahlen und streng

nach seiner Methode (nach der Anleitung von S. 60 ff. seiner Abhandlung), so erhält man:

Spec. Volum des Aethyloxyds	$C_4H_5O = 663$
- - - Methyloxyds	$C_2H_3O = 411$
Spec. Volum für	$C_2H_2 = 252.$

Nimmt man nun, mit Löwig (aber ohne allen Grund), an, das spec. Gewicht des Kohlenstoffs sey hier gleich dem des Wasserstoffs, so müßte von dem Raum $= 252 \frac{1}{4}$ dem Kohlenstoff und $\frac{2}{4}$ dem Wasserstoff zukommen. Nimmt man nun das Atom des Wasserstoffs $= 12,5$ zur Einheit, so sind $C_2H_2 = 14$ Einheiten (oder $14 \cdot 12,5 = 175$ Gewichtstheilen). Der Raum, den die Gewichtseinheit (12,5) einnimmt, wird also (nach Löwig's Methode) gefunden, wenn 252 durch 14 getheilt wird. Nun ist $\frac{252}{14} = 18$. Es enthält der Aether aber 24 G.E. Kohlenstoff und 5 G.E. Wasserstoff $= 29$ G.E. CH , und das Methyloxyd 12 G.E. Kohlenstoff und 3 G.E. Wasserstoff $= 15$ G.E., und es läßt sich zeigen, daß wenn man die Raumeinheit (18) mit 29 und mit 15 multiplicirt, und die Producte von den spec. Volumen des Aethyloxyds und des Methyloxyds abzieht, für das Volum von O in beiden Rechnungen sich derselbe Werth ergibt:

$29 \cdot 18 = \text{Volum von } C_4H_5 = 522$	$15 \cdot 18 = \text{Volum von } C_2H_3 = 270$
$\text{Volum von } C_4H_5O = 663$	$\text{Volum von } C_2H_3O = 411$
$\text{Volum von } O = 141$	$\text{Volum von } O = 141$

O ist aber $= 8$ Gewichtseinheiten, und $\frac{141}{8} = 17,6$; d. h. wenn die Gewichtseinheit Kohlenstoff oder Wasserstoff einen Raum $= 18$ erfüllt, so findet man den Raum für die G.E. Sauerstoff nach dieser merkwürdigen Betrachtung fast genau eben so groß, $= 17,6$.

Dieses Resultat findet eine ausgezeichnete Bestätigung in der Vergleichung des Aethyloxyds und des Methyloxyds mit dem Anyloxyd, denn man findet da fast ganz genau übereinstimmende Werthe:

Amyloxyd $C_{10}H_{11}O=1412$	Amyloxyd $C_{10}H_{11}O=1412$
Aethyloxyd $C_4H_5O=663$	Methyloxyd $C_2H_3O=411$
Volum von $C_6H_6=749$	Volum von $C_6H_6=1001$
$C_6H_6=42$ G.E.	$C_6H_6=56$ G.E.
V.E. C oder H für 1 G.E.=17,8	V.E. C oder H für 1 G.E.=17,9
Damit das Volum für O =148	Damit das Volum für O =141
Die V.E. für 1 G.E. O =18,5	Die V.E. für 1 G.E. O =17,6

Nimmt man an, die V.E. für 1 G.E. O, C oder H sey =18, so berechnet sich das spec. Volum von

Amyloxyd 79 G.E. zu $79 \cdot 18=1428$	Löwig setzt 1412
Aethyloxyd 37 - - $37 \cdot 18=666$	- - 663
Methyloxyd 23 - - $23 \cdot 18=414$	- - 411.

In Wasser nimmt offenbar (nach Löwig's Methode) der Sauerstoff nur $\frac{2}{3}$ des Volums ein, wie in den vorhergehenden Substanzen; 8 Gewichtstheile O entsprechen hier 5,33 V.E.; die 9 G.E. HO also 6,33 V.E.

Wasser $6,33 \cdot 18=114$ Löwig setzt (S. 63) 114.
Dieses spec. Volum des Wassers zu denen der vorhergehenden Substanzen addirend, erhält man die specifischen Volume von:

Fuselöl zu 1542	Löwig setzt 1529
Weingeist - 780	- - 780
Holzgeist - 528	- - 528.

Mit derselben Condensation wäre der Sauerstoff in dem Aceton enthalten; für dieses hätte man alsdann 26,33 V.E. und:

$$26,33 \cdot 18=474 \quad \text{Löwig setzt 480.}$$

Man könnte auch eine solche Rechnung führen, wie sie Löwig S. 63 f. beliebt, nämlich in die von Löwig angegebene spec. Volume mit der nach dem Vorhergehenden bestimmten Zahl, wie viel Volumeinheiten in Einem spec. Volum einer Verbindung enthalten ist, dividiren, und zu sehen, ob die Quotienten gleich sind:

	Sp. V.	V.E.	Quotient.
Weingeist	780	43,33	18,0
Aether	663	37	17,9
Aceton	480	26,33	18,2

	Sp. V.	V. E.	Quotient.
Ameisens. Aether	1073	60	17,9
Essigs. Aether	1323	74	17,9
Holzgeist	528	29,33	18,0
Fuselöl	1529	85,33	17,9
Baldrians. Methyloxyd	1832	102	18,0.

Es ist hier, übereinstimmend mit Löwig, angenommen, daß das spec. Volum der wasserfreien Ameisensäure so groß sey, als das des Methyloxyds u. s. f. — Gewiß könnte man von dieser Tabelle mit demselben Recht sagen, was Löwig (S. 64) von seiner Rechnung sagt: »Eine größere Uebereinstimmung in Volumen der Raumeinheit kann nicht verlangt werden«, namentlich wenn man bedenkt, daß das Resultat für das Aceton noch übereinstimmender gemacht werden kann, wenn man das spec. Volum desselben für den Siedpunkt nicht mit Löwig nach der Ausdehnung des Aethers, sondern nach der des Weingeists berechnet.

Diese Rechnungen verdienen mindestens eben so viel Vertrauen, als die Löwig's, und sie sind überdies frei von der unstatthaften Annahme, das spec. Volum des Sauerstoffs könne = 0 seyn. Die Unzulässigkeit der Methode, nach welcher sie und die von Löwig angestellt worden sind (und eine beliebige Menge anderer, eben solche Regelmäßigkeiten ergebender, angestellt werden können), geht aber gerade daraus hervor, daß sich nach ihr ganz widersprechende Resultate finden lassen.

Selbst wenn man Löwig's Rechnung für die spec. Volume, womit die Elemente im Aethyloxyd und im Aceton enthalten seyen, passiren lassen wollte, wären doch seine Annahmen willkürlich, welche abgeänderte spec. Volume den Elementen in anderen Verbindungen zukommen. Er nimmt an (S. 61), im Methyloxyd sey das spec. Volum des Kohlenstoffs noch ungeändert, das des Wasserstoffs aber auf das Doppelte ausgedehnt, und er fügt hinzu, eine andere Annahme sey gar nicht möglich (womit eine Aeußerung, S. 62, nicht in Einklang steht, wo er selbst einer anderen Annahme nicht als einer unmöglichen, sondern nur

als einer unrichtigen erwähnt). Aber man könnte eben so gut annehmen, das spec. Vol. des Kohlenstoffs sey im Methyloxyd $\frac{5}{4}$ so groß, das des Wasserstoffs eben so groß, als Löwig es bei Aceton und Aethyloxyd angenommen hat. Das Resultat in der Berechnung wäre das nämliche. Auch könnte man wohl annehmen, Kohlenstoff und Wasserstoff hätten im Methyloxyd dasselbe spec. Volum, wie im Aethyloxyd, der Sauerstoff aber ein anderes; Löwig kann ja eben so consequent annehmen, das spec. Volum des Sauerstoffs sey im Aethyloxyd $=0$, im Methyloxyd aber nicht; wie er annimmt, der Wasserstoff habe in beiden Verbindungen ein verschiedenes spec. Volum. Eben so lassen sich für das Amyloxyd andere Verhältnisse annehmen, als dieß Löwig gethan hat, wie er selbst (S. 62) gesehen zu haben scheint. Auf welchen Grund hin er aber annimmt, im Amyloxyd habe der Wasserstoff dasselbe spec. Volum, wie im Methyloxyd, wenn dieses doch im Aethyloxyd ein anderes seyn soll, hätte er nicht vorenthalten sollen. Die Angabe dieses Grunds vermisst man eben so schmerzlich, als den chemischen Beweis, weshalb Löwig — der nach S. 59 eingesehen hat, daß zunächst die rationalen Formeln bei den Vergleichen zu berücksichtigen seyen — das Aethyloxyd und das Aceton für so vergleichbare Substanzen hält, daß man den in ihnen enthaltenen Elementen dieselben spec. Volume beilegen darf, das Aethyloxyd und das Methyloxyd aber für nicht vergleichbare Substanzen.

Löwig scheint (S. 62) nicht ganz absprechen zu wollen, daß man andere spec. Volume für die Elemente in bestimmten Verbindungen annehmen könne, als er gethan hat, und zwar solche, welche zu denselben oder nahe denselben Rechnungsergebnissen führen. Wenn er aber sagt: »der Maassstab für die Richtigkeit ist, ob man mit diesen Werthen auch die spec. Gewichte und namentlich solcher (Verbindungen)« berechnen könne, in welchen das Verhältniß der Kohlen- und Wasserstoffatome divergirend ist,« so spricht er hier wie einer, der die zu bestimmenden Werthe

für constante hält; ein solcher könnte diese Aeufserung thun, Löwig aber darf es nicht, da ja nach seiner Ansicht mit denselben Werthen für die spec. Volume der Elemente sich die spec. Gewichte der verschiedenen Verbindungen nicht genau berechnen lassen dürfen, gerade weil nach ihm jene Werthe variabel seyn sollen, und weil sie von ihm für die einzelnen Verbindungen willkürlich und immer anders bestimmt werden.

Schließlich muß man anerkennen, als wie weit vorgeschritten die Kenntniß des Zusammenhangs betrachtet wird, in welchem das spec. Gewicht und der Siedpunkt und die atomistische Zusammensetzung stehen. Es ergibt sich dies daraus, welche Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung man jetzt als solche betrachtet, aus denen die Unzulässigkeit der ersteren bestimmt hervorgehe. Vor wenigen Jahren hätte man sich wohl wenig darüber gewundert, wenn ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_6$ (Benzin) mit dem Siedpunkt 86° nicht das spec. Gewicht 0,85, sondern ein anderes — 1,2 etwa oder sonst etwas — gezeigt hätte. Man hätte das letztere hingenommen, wie das erstere, weil man nicht aus der Formel und dem Siedpunkt auf das spec. Gewicht schließen konnte. Wie anders jetzt, wo Löwig (S. 59) meint, meine Formel werde durch die Beobachtung widerlegt, denn sie gebe für das spec. Gewicht des Benzins bei 19° 0,80 (richtig rechnend wird man 0,814 erhalten), während die Beobachtung 0,85 gegeben habe. — Löwig ist der Ansicht, das Benzin sey eine genau untersuchte Verbindung; ich stimme ihm bei, möchte aber dieses Prädicat auch dem Wasser, HO , nicht absprechen, und muß deshalb hervorheben, daß für das Benzin jene Differenz wohl nicht viel größer ist, als die zwischen Löwig's Rechnung und der Beobachtung für das Wasser. Seite 63 nimmt dieser für das spec. Volum des letzteren bei seinem Siedpunkt $5.22,87 = 114$ an, was indess nicht ganz genau sey, da die Beobachtung 117 ergebe.

Löwig hat im September 1844 (in der Vorrede zu der zweiten Auflage seiner organischen Chemie, S. XVIII) mich zur öffentlichen Beurtheilung seiner Ansichten über die specifischen Volume der organischen Verbindungen aufgefordert, und er sprach aus, von meiner Unpartheilichkeit vollkommen überzeugt zu seyn. Mit bestem Gewissen kann ich erwarten, daß die vorstehende Kritik seine Ueberzeugung nicht ändern wird. Ich habe mich über seine damaligen Ansichten und über seine später in diesen Annalen aufgestellten nicht geäußert, außer nur kurz in Liebig's und Wöhler's Annalen, Bd. 55, S. 199 f. Löwig hat das, was ich da sagte, wohl der Berücksichtigung nicht für werth gehalten, denn bei einiger Berücksichtigung hätte er den Inhalt der vorstehenden Seiten sich selbst deduciren können. Auf die Gefahr hin, daß es mißdeutet werden könne, wenn ich seine Behauptungen unberücksichtigt liefs, während ich früher mehrere, von einer anderen Seite ausgehenden ernstlich geprüft und beurtheilt hatte, enthielt ich mich einer weitläufigeren öffentlichen Kritik, und zwar deshalb, weil ich es müde war, das undankbare Geschäft des Kritisirens weiter fortzusetzen, weil ich einsehe, daß in dem hier behandelten Gegenstand jetzt mehr geschrieben als gearbeitet wird, und ich nicht gern die schon vorhandene Litteratur darüber in dieser Weise vermehre, und weil ich endlich dachte, die Unzulässigkeit der Löwig'schen Ansichten müsse in die Augen fallen. Wenn aber jetzt die vierte große, in der oben geprüften Manier gearbeitete Abhandlung in einer Zeitschrift erscheint, die jeder darin enthaltenen Arbeit wenigstens eine äußere Bedeutsamkeit giebt, und wenn sich nicht absehen läßt, wann das von selbst aufhören wird, so ist die Veröffentlichung dieser Kritik für mich Pflicht.

Wenn man aber irgend darauf sich verlassen kann, daß die Unzulässigkeit von Annahmen vor Augen liegt und eine Kritik nicht nöthig ist, so muß dieß in Beziehung auf Löwig's Arbeiten über die Siedpunktsregelmäßigkeiten der Fall seyn. Wir haben oben Annahmen desselben bespro-

chen, die willkürlich sind, und die er für naturgemäße hält; sie sind Nichts gegen seine Annahme, der (doch so ungemein willkürlich angenommene) Nullpunkt am Thermometer sey, wenn man sich so ausdrücken darf, ein von Gott eingesetzter. In diesen Annalen, Bd. 66, S. 265, ist die Behauptung zu lesen, wenn C_3H_5O , C_2O_3 bei 185° siede, so müsse eine Verbindung $C_3H_{10}O_2$, C_4O_6 bei 370° kochen u. s. w; Löwig multiplicirt außer den Formeln auch die Siedpunkte, und der Siedpunkt 370° ist ihm ein absolut doppelt so hoher, als der 185° . — Löwig zieht a. a. O. gegen einen Gelehrten zu Feld, von dessen willkürlichen Annahmen auch ich sonst glaubte, hier sey das *non plus ultra* geleistet; bei der Durchlesung von Löwig's Arbeiten fühlte ich, daß ich Jenem, in diesem Punkte, Unrecht gethan hatte.

IV. Ueber die täglichen Veränderungen der Temperatur der Atmosphäre; von H. Dove.

(Aus den Monatsbericht. d. Academie. Auszug aus einer am 6. Aug. geleseuen Abhandlung.)

Da die Insolation so lange wirkt, als die Sonne sich über dem Horizont befindet, die Ausstrahlung hingegen ununterbrochen, die Gegenwirkung jener erwärmenden und dieser abkühlenden Ursache aber die Zu- und Abnahme der Luftwärme in der täglichen Periode bedingt, so folgt unmittelbar, daß die Gestalt der täglichen Temperaturcurve vom Winter zum Sommer hin sich erheblich ändern muß. Stunden, welche zu einer bestimmten Zeit des Jahres daher nahe die mittlere Temperatur geben, entsprechen zu einer anderen Zeit dieser Bedingung nicht. Man muß daher veränderliche wählen, welche aber richtig einzuhalten äußerst schwierig ist. Außerdem ist die Auffindung der mittleren Temperatur eines gegebenen Zeitabschnitts nicht die einzige